

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК АЗОТА НА НЕОДНОРОДНЫЙ МИКРОВОЛНОВЫЙ РАЗРЯД В ВОДОРОДЕ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2019 г. Ю. А. Лебедев^{а, *}, А. В. Татаринов^а, И. Л. Эпштейн^а

^а Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.07.2018 г.

После доработки 14.10.2018 г.

Принята к публикации 25.10.2018 г.

Методом эмиссионной спектроскопии и визуализации исследовано влияние малой добавки азота на микроволновый разряд в водороде, возбуждаемый в окрестности антенны при давлении 1 Торр. Показано, что при добавлении азота разряд сдвигается по антенне в сторону генератора, а интенсивности излучения водородных линий и полос у антенны уменьшаются. Качественное объяснение экспериментальных результатов получено на основе проведенного ранее одномерного моделирования разряда. Изменение параметров разряда связано с заменой легкого иона H_3^+ в водородной плазме на тяжелый ион N_2H^+ в разряде в смеси. Это приводит к уменьшению скорости диффузионной гибели заряженных частиц и возможности существования разряда в областях с меньшей напряженностью СВЧ-поля.

DOI: 10.1134/S0367292135030068

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что даже небольшая газовая добавка к плазмообразующему газу может значительно изменить свойства плазмы. В частности, газовые добавки могут влиять на процессы ионизации и возбуждения частиц и, следовательно, на электрическое поле, которое в самостоятельном разряде определяется балансом заряженных частиц.

Оказалось, что удобным инструментом для исследования роли малых добавок является электродный микроволновый разряд (ЭМР) [1–3]. Это разряд, создаваемый в окрестности микроволновой антенны при пониженных давлениях, который не ограничен стенками (размер разряда меньше размеров разрядной камеры.). Разряд является сильно неоднородным и состоит из яркого плазменного слоя у поверхности антенны, который окружен менее ярким шаровым плазменным образованием. Слой существует в области плазменного резонанса, где концентрация электронов незначительно превышает критическую концентрацию ($\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$). СВЧ-поле в разряде тоже неоднородное. По имеющимся представлениям, разряд является самостоятельно-несамостоятельной системой, в которой областью самостоятельного разряда служит приэлектродный слой, а в шаровой области осуществляется несамостоятельный разряд. Важно, что в приэлектродном

плазменном слое в кинетике процессов возбуждения и ионизации в водороде преобладает прямой электронный удар (например, возбуждение атомов водорода происходит в процессе диссоциативного возбуждения электронным ударом). Температура газа в разряде достигает 600 К.

Удобство ЭМР в исследовании влияния малых добавок заключается в том, что в случае влияния происходит наблюдаемое изменение разряда (например, размеров), что не заметно в разряде, ограниченном стенками. Это явление впервые было обнаружено и подробно исследовано при изучении влияния малых добавок аргона на свойства разряда [4].

В работах [5, 6] как экспериментально (с помощью оптической эмиссионной спектроскопии), так и численным 1D- и 2D-моделированием исследовано влияние малых добавок водорода на ЭМР при низком давлении в азоте. Показано, что неоднородность разряда приводит к тому, что характер влияния добавок водорода на интенсивность полос излучения азота различен в разных частях разряда. Существует также различие во влиянии водорода на колебательное распределение молекул азота в состоянии S^3P_u в разных частях разряда. Добавления водорода изменяет ионный состав плазмы. Так, вдали от возбуждаю-

щей разряд антенны основной ион азотной плазмы N_4^+ заменяется более легким ионом N_2H^+ . Это приводит к увеличению СВЧ-поля в этой части разряда и к изменению интенсивности излучения второй положительной системы азота. Сделан вывод о том, что основной эффект влияния добавок водорода на параметры разряда в азоте связан с изменениями ионного состава плазмы.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния малых добавок азота на водородный сильно неоднородный электродный микроволновый разряд при пониженных давлениях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились на установке, детально описанной в [1–6]. Разрядная камера установки представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 15 см, с 4-мя окнами для наблюдения разряда, расположенными в цилиндрической стенке. Электромагнитная волна с мощностью до 200 Вт и частотой 2.45 ГГц подается в разрядную камеру через волноводно-коаксиальный переход, центральным проводником которой являлся электрод-антенна (5 мм медная цилиндрическая трубка с внутренним диаметром 3 мм). Она вводится в камеру через верхний торец вдоль оси цилиндрической камеры (ось разряда) через вакуумный уплотнитель.

Камера снабжена кварцевыми окнами для наблюдения разряда. Для визуализации разряда (пространственные распределения интенсивности излучения, интегральной по спектру, вдоль луча зрения) и исследования спектров излучения в диапазоне 300–700 нм установка оборудована наносекундной электронно-оптической видеокамерой К-008, работающей в режиме непрерывной регистрации, и спектрометром AvaSpec-2048 (разрешение 10 Å). Кварцевый конденсор проектировал изображение плазмы в плоскости расположения входной апертуры подвижного световода. Световод мог перемещаться вдоль направлений, параллельных оси разрядной системы, совпадающей с осью электрода, и в радиальном направлении (пространственное разрешение системы не хуже 0.1 мм). В настоящей работе излучение регистрировалось из области разряда, прилегающей к торцу антенны.

Измерения проводились в водороде (основной газ) при расходе $70 \text{ см}^3/\text{мин}$ при нормальных условиях с добавкой азота ($0\text{--}70 \text{ см}^3/\text{мин}$). Полное давление в камере составляло 1 Торр, падающая мощность 80 Вт. Газы подавались через канал в верхней крышке камеры с помощью системы, состоящей из управляемых расходомеров, дроселирующего крана и емкостного измерителя давления (Baratron). Система позволяла поддер-

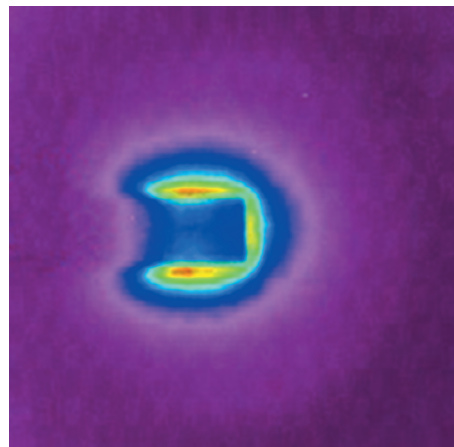


Рис. 1. (в цвете онлайн) Изображение разряда, полученное камерой К-008. СВЧ-энергия подается вдоль антенны (темный цилиндр) слева направо.

живать постоянное давление в разрядной камере при изменении расхода газов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана фотография разряда. Видно, что антенна окружена разрядной областью с тонким плазменным слоем, причем максимум интенсивности излучения слоя сдвинут в сторону генератора на некоторое расстояние от конца антенны. Аксиальные распределения интегральной по спектру интенсивности излучения разряда вдоль линии наблюдения, перпендикулярной оси разряда, показаны на рис. 2. Распределения показаны для разряда в чистом водороде, а также в разряде в смесях $H_2 + 5\%N_2$ и $H_2 + 10\%N_2$. Видно, что максимум излучения разряда на антенне при добавлении азота смещается в сторону СВЧ-генератора.

Примеры спектров излучения разряда в области вблизи торца антенны показаны на рис. 3. При добавлении азота уже при соотношении расходов $N_2/H_2 = 0.02$ появляются сильные полосы излучения второй положительной системы азота, интенсивность которых растет с повышением концентрации азота. В то же время интенсивности излучения линий и полос водорода в этой области уменьшаются. При малых добавках азота уменьшение значительно превышает эффект, связанный с разбавлением водорода азотом. При увеличении концентрации азота проявляется излучение первой положительной системы азота, и при соотношении расходов $N_2/H_2 = 0.5$ спектр излучения разряда практически полностью определяется азотом, водород вносит в регистрируемый спектр только линию H_α .

Изменение интенсивностей линий и полос излучения водорода (493, 481 и 656 нм) и азота

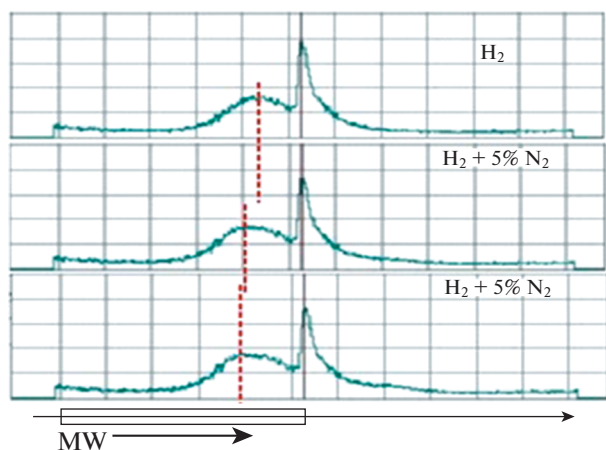


Рис. 2. Аксиальные распределения интегральной интенсивности излучения разряда при разном содержании азота в водороде.

(337 нм) в разряде вблизи торца антенны при изменении расхода азота иллюстрирует рис. 4.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, заметим, что измерения коэффициента стоячей волны напряженности в подводящем тракте показали, что при добавлении малых количеств азота поглощенная в разряде мощность не изменяется. Это означает, что наблюдаемые изменения интенсивности излучения связаны с перераспределением в пространстве поглощенной мощности при добавлении азота. Рис. 2 показывает, что при добавлении азота большая часть антенны покрыта плазменной “пленкой”. Известно, что в плазме, инициированной СВЧ-антенной, основную мощность поглощает тонкий приповерхностный слой плазмы. В этой области действуют максимальные СВЧ-поля [7]. При увеличении этой мощности меньшая часть энергии доходит до конца антенны, где в области максимальных СВЧ-полей инициируется разряд. Это приводит к

падению напряженности электрического поля в этой области. Поскольку излучение плазмы возбуждается электронным ударом, а коэффициент возбуждения зависит от напряженности СВЧ-поля, это ведет к падению интенсивности линий и полос излучения водорода. Рост интенсивности излучения азота при его добавлении в смесь связан с ростом концентрации азота.

Неясным остается вопрос о причине перемещения границы разряда в сторону генератора (в сторону меньших полей) при добавлении азота.

Исследованию разрядов в смесях водорода с азотом посвящено много работ [8–14]. Связано это с тем, что такие смеси используются для синтеза аммиака, модификации поверхностей и, в частности, ее азотирования.

Влияние добавки азота на параметры разряда постоянного тока в водороде было изучено на основе нульмерного самосогласованного моделирования в [15]. Авторы проанализировали влияние изменения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) при добавлении азота на параметры разряда.

Известно, что при добавлении азота к водороду в плазме, кроме водородных ионов H_2^+ , H_3^+ , появляются тяжелые азотсодержащие ионы (например, N_2H^+ , NH_4^+ и др.) [16, 17]. Кинетика ионов рассматривается, как правило, при моделировании в нуль-мерном приближении. В [18] исследовано влияние добавки азота на структуру и параметры сильно неоднородного СВЧ-разряда в одномерном приближении в системе сферической геометрии. При этом использовалась упрощенная кинетическая схема, в которой учитывался только один тяжелый азотсодержащий ион (N_2H^+). Это позволило качественно проанализировать влияние тяжелых азотсодержащих ионов на структуру разряда.

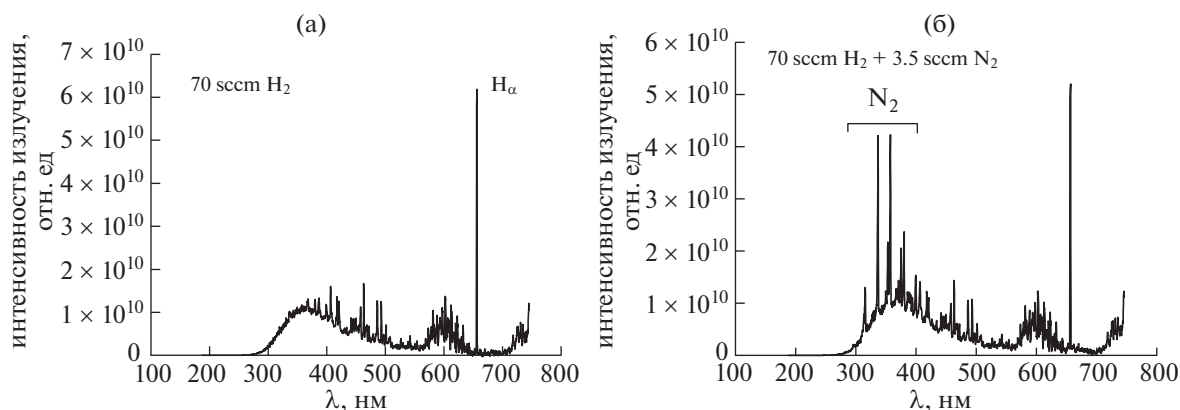


Рис. 3. Спектры излучения разряда в чистом водороде (а) и в водороде с добавкой 5% азота (б).

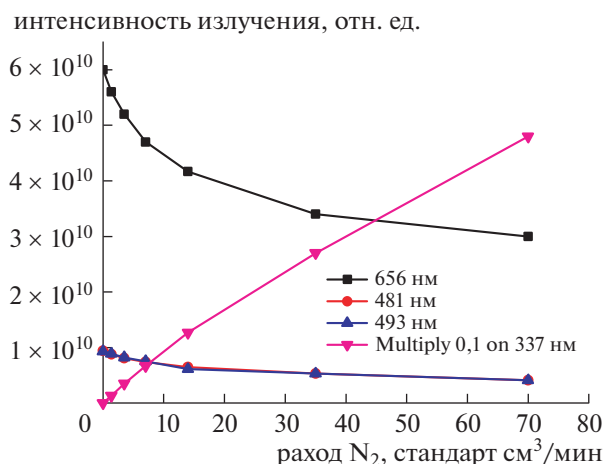


Рис. 4. Зависимость интенсивностей излучения линий и волос водорода и азота от расхода азота.

Результаты [18] могут быть привлечены для объяснения механизма обнаруженных в экспериментах явлений. Сразу нужно отметить, что они могут дать только качественное объяснение, поскольку строго задача может быть решена только в двумерном приближении и при использовании более полной кинетической схемы процессов.

В модели учитывалось два эффекта возможного влияния добавки азота на свойства разряда, а именно, изменение ФРЭЭ, зависящее от добавки, и изменение ионного состава плазмы. В случае малой добавки ФРЭЭ изменяется мало, и влияние этого на параметры разряда мало, причем такое влияние уменьшается с ростом СВЧ-поля. Поэтому влияние данного фактора мало в области больших полей, характерных для области вблизи антенны, и проявляется в сферической области разряда. Оценку напряженности СВЧ-поля вблизи антенны можно провести по отношению интенсивностей излучения линий H_α (656.2 нм) и H_β (486.1 нм) около антенны в предположении возбуждения излучающих атомов в процессе диссоциативного возбуждения при однократном электронном ударе [19]. Такие оценки дают значение поля порядка 500–600 В/см. Заметим, что такие же оценки в предположении ступенчатого процесса, включающего диссоциацию водорода с последующим возбуждением атомов электронным ударом, дают поля, недостаточные для поддержания разряда. Это подтверждает прямой механизм возбуждения излучения. К сожалению, метод определения СВЧ-поля обладает погрешностью порядка 10–15%, что не позволяет отследить малое уменьшение СВЧ-поля, подтверждающее уменьшение наблюдаемых интенсивностей излучения атомов водорода.

Основным же фактором, определяющим влияние добавки азота на смещение области максимума излучения вдоль поверхности антенны к генератору, является изменение ионного состава плазмы.

Процессы ионной конверсии в плазме приводят к появлению тяжелого иона N_2H^+ , который заменяет основной ион H_3^+ . Это ведет к уменьшению диффузионной гибели ионов и соответственно к уменьшению напряженности электрического поля, необходимого для поддержания баланса заряженных частиц в разряде, что вызывает перемещение границы разряда в область меньших полей по антенне. Смещение границы уменьшается по мере увеличения концентрации азота. Это связано с тем, что ион N_2H^+ становится основным уже при малых концентрациях примеси азота, и дальнейшее увеличение концентрации не влияет на основной ион и на положение границы разряда. Учет большего количества азотсодержащих ионов не изменит качественного объяснения механизма наблюдаемых изменений структуры водородного разряда при добавлении азота.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что малые (менее 5%) добавки азота в разряд, возбуждаемый в водороде при давлении 1 Торр с помощью микроволновой штыревой антенны, приводят к сдвигу границы разряда по антенне в сторону генератора. В системе инициирования разряда с помощью антенны максимальные поля существуют в области конца антенны, и именно там зажигается разряд. Для объяснения наблюдаемого эффекта использованы результаты проведенного ранее моделирования задачи о влиянии добавки азота на микроволновый разряд в водороде в рамках одномерной модели. Эта модель, кроме изменения ФРЭЭ при добавке азота, учитывала изменение ионного состава плазмы и смену основного иона с легкого иона H_3^+ на тяжелый ион N_2H^+ . Анализ показал, что именно последний механизм ответствен за изменение свойств разряда в области больших полей у антенны. Тяжелый ион уменьшает скорость диффузионной гибели заряженных частиц на поверхности антенны. Это, в свою очередь, ведет к уменьшению СВЧ-поля, необходимого для поддержания СВЧ-разряда, и сдвигу разряда в сторону генератора в область меньших полей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebedev Yu.A., Epstein I.L., Tatarinov A.V., Shakhmatov V.A. // J. Phys.: Conf. Series. 2006. V. 44. P. 30.

2. *Lebedev Yu.A., Mokeev M.V., Tatarinov A.V., Shakhatov V.A., Epstein I.L.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. 194001.
3. *Lebedev Yu.A., Epstein I.L., Tatarinov A.V., Shakhatov V.A.* // J. Phys.: Conf. Series. 2010. V. 207. 012002.
4. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Titov A.Yu., Epstein I.L., Krashevskaya G.V., Yusupova E.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. 335203.
5. *Jovovich J., Epstein I.L., Konjevich N., Lebedev Yu.A., Sisovic N.M., Tatarinov A.V.* // Plasma Chem. Plasma Processing. 2012. V. 32. P.1093.
6. *Лебедев Ю.А., Мавлюдов Т.Б., Шахатов В.А., Энштейн И.Л.* // ТВТ. 2010. Т. 48. С. 333.
7. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2004. V. 13. P. 1.
8. *Голубовский Ю.Б., Тележко В.М.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 1262.
9. *Popa S.D., Hochard L., Ricard A.* // J. Phys. III France. 1997. V. 7. P. 1331.
10. *Souza de A.R., Digiacomo M., Muzart J.L.R., Nahorny J., Ricard A.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 1999. V. 5. P. 185.
11. *Rusnak K., Vicek J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 585.
12. *Melnik V., Wolanski D., Bugiel E., Goryachko A., Chernjavski S., Krüger D.* // Mat. Sci. Eng. B. 2003. V. 102. P. 358.
13. *Nagai H., Hiramatsu M., Hori M., Goto T.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 1362.
14. *Martinez H., Yousif F.B.* // Eur. Phys. J. D. 2008. V. 46. P. 493.
15. *Garscadden A., Nagpal R.* // Plasma Sources Sci. Technol. 1995. V. 4. P. 268.
16. *Carrasco E., Jiménez-Redondo M., Tanarro I., Herrero V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13(43). 19561.
17. *Sode M., Jacob W., Schwarz-Selinger T., Kersten H.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. 083303.
18. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L.* // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Series. 2017. V. 927. 012029.
19. *Лебедев Ю.А., Энштейн И.Л., Юсупова Е.В.* // ТВТ. 2014. Т. 52. С. 167.